

(54) VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

(11) Kokai No. 53-18656 (43) 2.21.1978 (19) JP
 (21) Appl. No. 51-92756 (22) 8.5.1976
 (71) MITSUI TOATSU KAGAKU K.K.
 (72) HIROSHI SUZUKI(2)
 (52) JPC: 25(1)C121.8
 (51) Int. Cl². C08L27/06(C08L27/06, C08L75/04)

PURPOSE: To increase the impact resistance of a vinyl chloride resin by mixing therewith a thermoplastic polyurethane resin derived from a high-molecular diol containing ether groups.

CONSTITUTION: To 100 parts by wt. of a vinyl chloride resin are incorporated 3 – 20 parts of a thermoplastic polyurethane prepared by reacting 1 mole of a high-molecular diol having a molecular weight of 400 – 10,000 and containing ether groups and 0.4 – 3.0, preferably 0.5 – 2.5, moles of a low-molecular diol of a molecular weight of less than 400 with an organic diisocyanate in an equivalent ratio of the isocyanate group to the hydroxyl group of 1/0.85 – 1.10, preferably 1/0.90 – 1.05 to provide said composition.

(54) ORDORLESS RESIN COMPOSITION

(11) Kokai No. 53-18657 (43) 2.21.1978 (19) JP
 (21) Appl. No. 51-92778 (22) 8.5.1976
 (71) ASAHI KASEI KOGYO K.K.
 (72) TOSHINORI SHIRAKI(2)
 (52) JPC: 25(1)C31;25(1)A232.42;25(1)A231.21
 (51) Int. Cl². C08L53/02, C08K5/13, C08K5/50(C08K5/50, C08K5/13)

PURPOSE: An odorless conjugated diolefin-vinyl aromatic hydrocarbon block copolymer having good impact resistance and being used as molded products for food, which is obtained by using a combination of specific several stabilizing agents.

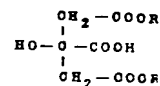
CONSTITUTION: 100 parts by wt. of a conjugated diolefin-vinyl aromatic hydrocarbon block copolymer containing 5 – 40 wt.% of the conjugated diolefin are admixed to (A) at least 0.1 part of tris(nonylphenyl)phosphite, (B) at least 0.1 part of a stabilizer of n-octadecyl-β-(4'-hydroxy-3',5'-di-t-butylphenyl)propionate or of a mixture thereof with 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol and, when necessary, (C) a dilaurylthiodipropionic ester, lauryl stearyl thiodipropionic ester, or their mixture.

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(11) Kokai No. 53-18658 (43) 2.21.1978 (19) JP
 (21) Appl. No. 51-92880 (22) 8.3.1976
 (71) KAO SEKKEN K.K. (72) KUNIO KOSHIISHI
 (52) JPC: 25(1)C318.11;25(1)C121.83;25(1)A294
 (51) Int. Cl². C08L55/02, C08K5/10, C08L27/06(C08L55/02, C08L27/06, C08L23/30)

PURPOSE: An oxidized polyethylene and a dialkyl citrate are incorporated to a polymer blend of an ABS resin and a vinyl chloride resin to impart lubricity and releasability thereto and increase processability.

CONSTITUTION: To 100 parts by wt. of a polymer blend consisting of 30 – 70 wt.% of an ABS resin and 70 – 30 wt.% of a vinyl chloride resin are added 1 – 5 parts of a mixture containing 30 – 70 wt.% of an oxidized polyethylene and 70 – 30 wt.% of a dialkyl citrate, as a lubricant. The oxidized polyethylene has a molecular weight of 1,000 – 5,000 and an acid value of 10 – 30. The dialkyl citrate is of the formula (R and R' are 12 – 22C alkyl; the total carbon atoms of R and R' is 22 – 44).



BEST AVAILABLE COPY

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—18656

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ③公開 昭和53年(1978)2月21日
C 08 L 27/06 // 25(1) C 121.8 7144—48
(C 08 L 27/06
C 08 L 75/04) 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④塩化ビニル系樹脂組成物

⑦発明者 網代利夫

②特 願 昭51—92756

同

②出 願 昭51(1976)8月5日

⑦発明者 鈴木博

名古屋市緑区鳴海町字宿地43番
地

⑩出 願 人 三井日曹ウレタン株式会社

東京都港区赤坂四丁目13番13号

See Appln P92

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 400~10,000の分子量を有するエーテル基含有高分子ジオール1モル、分子量400未満の低分子ジオール0.4~3.0モルに対して、イソシアナート基の当量と水酸基の当量の比が1:0.85~1:1.10になるような割合で、有機ジイソシアナートを反応させて得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂3~20重量部を、塩化ビニル樹脂100重量部に混合することを特徴とする樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な塩化ビニル系樹脂組成物に関するもので、詳しくは、エーテル基含有高分子ジオールから導かれる熱可塑性ポリウレタン樹脂を、塩化ビニル樹脂に混合して成る樹脂組成物に関するものである。

塩化ビニル樹脂は、衝撃に対して脆いという欠点をもっている為、従来、ブタジエン-メタクリル酸エステル-スチレン系共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン系共重合体、ブタジエン-アクリル酸エステル-アクリロニトリル-スチレン系共重合体、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、塩素化ポリエチレン等がその改良剤として知られている。しかし、これらは効果が充分でなかつたり、耐候性が悪く効果が長続きしなかつたり、抗張力が大巾に低下して塩化ビニル樹脂本来の特性を損いがちであつた。

一方、熱可塑性ポリウレタン樹脂は、従来、塩化ビニル樹脂に少量添加しても、塩化ビニル樹脂の物性を改良することができないばかりか、かえつて物性を損うと考えられていた。事実、市販のポリエステル系、ポリカプロラクトン系等の熱可塑性ポリウレタン樹脂を少量添加した場合、耐衝撃性改良効果は期待できない。

本発明者らは、塩化ビニル樹脂の耐衝撃性を

BEST AVAILABLE COPY

改良する方法について研究を重ねた結果、400～10000の分子量を有するエーテル基含有高分子ジオール、分子量400未満の低分子ジオール（高分子ジオールと低分子ジオールのモル比は1:0.4～3.0）を、イソシアナート基の当量と水酸基の当量の比が、1:0.85～1.10になるように有機ジイソシアナートと反応させて得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂3～20重量部を、塩化ビニル樹脂100重量部に混合することにより、抗張力などの塩化ビニル樹脂本来の特性を損なうことなく、耐衝撃性を改良できることを見出した。

本発明における分子量400未満の低分子ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール等の炭素数2～8の飽和アルカンジオール

エーテル基含有高分子ジオールは、400～10000、好ましくは800～30000の分子量を有し、分子鎖が線状で末端に水酸基を有するタイプが好ましい。例えば、テトラヒドロフランの開環重合により得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール、および上記低分子ジオールの項で挙げた化合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、エビクロルヒドリン等から選ばれる少なくとも一種のアルキレンオキサイドを付加させて得られる高分子ジオールが挙げられる。また、ジオール成分として一部または全部にエーテル基含有ジオール（分子量100～2000のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール等）を用い、これをアジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の二塩基酸と反応させて得られるエーテル基含有ポリエステルジオールも含まれる。これらの高分子ジオールは、一種または二種以上の混合物と

特開昭53-18656(2)

ル、またジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール等のエーテル基含有ジオール、さらにビスフェノールA-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)、ビスフェノールA-ビス(β-ヒドロキシプロピルエーテル)、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、シクロヘキサジオール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン等の芳香環あるいは脂環を有するジオール等が挙げられる。これらの低分子ジオールは、一種または二種以上の混合物として用いることができる。

なお、樹脂の熱可塑性が維持される範囲内で、低分子ジオールの一部を、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュクロース、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等の三官能以上の低分子ポリオールによつて置き換えることが可能である。

して用いることができる。特に好ましいのは、ポリテトラメチレンエーテルグリコールである。なお、樹脂の熱可塑性が維持される範囲で、高分子ジオールの一部を、前記した三官能以上の低分子ポリオールに前記したアルキレンオキサイドを付加させて得られる多官能ポリエーテルポリオールによつて置き換えることが可能である。

有機ジイソシアナートとしては、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、トルイレンジイソシアナート、メチレンビス(4-フェニルイソシアナート)、イソプロピリデンビス(4-フェニルイソシアナート)、p-フェニレンジイソシアナート、1,5-ナフチレンジイソシアナート等の芳香族ジイソシアナート、およびヘキサメチレンジイソシアナート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアナート)、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアナート)、イソホロンジイソシアナート、リンジイソシアナ

特開昭53-18656(3)

ート等の脂肪族および脂環族ジイソシアナート等が挙げられる。これらのジイソシアナートは、一種または二種以上の混合物として用いることができる。特に好ましいのはヘキサメチレンジイソシアナートである。なお、樹脂の熱可塑性が維持される範囲内で、ジイソシアナートの一部を、水、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン等に三倍のモルのヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、リジンジイソシアナート等を付加させた三官能アダクトポリイソシアナート等の多官能ポリイソシアナートによつて置き換えることが可能である。

高分子ジオールと低分子ジオールのモル比は1:0.4~3.0、特に0.5~2.5が好ましく、この範囲を外れた場合は、優れた耐衝撃性効果を期待できない。また、イソシアナート基の当量と水酸基の当量の比は、1:0.85~1.10、好ましくは1:0.90~1.05とし、実質的に熱可塑性とする。

または塩化ビニル70重量%以上を含む共重合体が用いられる。共重合モノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の飽和脂肪族カルボン酸のビニルエステル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等のアクリル酸または α -置換アクリル酸の一価飽和脂肪族アルコールエステル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン等の末端不飽和のモノオレフィン等が挙げられる。塩化ビニル重合体の熱劣化を減ずる目的で熱安定剤を加えることが好ましく、また滑剤、着色剤、充填等の添加も差し支えない。

熱可塑性ポリウレタンと塩化ビニル樹脂の混合比率は、塩化ビニル樹脂100重量部に対し、熱可塑性ポリウレタン3~20重量部が好ましく、熱可塑性ポリウレタンの添加量がこの範囲より少ない場合は、耐衝撃性改良効果が期待できず、多い場合は、経路性が悪い上、抗張力が著しく低下し、しかも、混練時の作業性が悪い。

熱可塑性ポリウレタンと塩化ビニル樹脂とが

ポリウレタンの製造法は、従来知られているいかなる方法でもよく、例えば、高分子ジオール、低分子ジオール、ジイソシアナートを一括して反応させるワンショット法、高分子ジオールとジイソシアナートからNCO末端プレポリマーを合成し、これを低分子ジオールと反応させるプレポリマー法などがある。また、これらの反応を、ジメチルホルムアミド等の極性の強い溶媒中に行ない、乾式あるいは湿式により樹脂と溶媒を分離する方法、モノマーやプレポリマーに対しては溶解性を示し、生成ポリマーは溶かさないものを分散媒として行ない懸濁重合法、無溶媒で行ない塊状重合法等、いずれも可能である。なお、ウレタン化触媒(例えば、ジブチル錫ジラウレート、オクテル酸錫、トリエチレンジアミン)の使用も可能である。さらに、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤等のポリウレタンエラストマーに通常使用される添加剤の添加も差し支えない。

塩化ビニル樹脂には、塩化ビニル単独重合体、

ら、本発明の樹脂組成物を製造するには、樹脂材料の混合に通常用いられるような混合剤を用いて両者を所定の割合に予備混合するか、または予備混合せずに、ミキシングロール、インターナルミキサー、混練押出機等を用い回分式または連続式に加熱混練するのが望ましい。

本発明の樹脂組成物は、塩化ビニル樹脂の通常の加工法、すなわちカレンダー、押出、射出成形等を適用することができ、得られた成形品は耐衝撃性が良好で、熱安定性、耐候性、抗張力等の諸性質も優れたものである。特に、水道管等の、低温における高度な耐衝撃性を要求される分野に最適である。

以下、実施例を示すが、部とは全て重量部を表わす。

実施例中の各物性は、次の試験法により測定した。

デュボン衝撃値

デュボン衝撃試験機(東洋精機製)を用い、通常の計算方法により算出した値を、荷重1000g

BEST AVAILABLE COPY

における試料50%破壊高さに換算し、これをデュボン衝撃値とした。なお、撃心は $\frac{1}{8}$ インチ、試料片は2cm角で厚さ1mm、最大荷重は1000g、最大落下距離は150cmである。

抗張力 (kg/cm^2)

JIS-K 6745 の引張試験法に準じたが、測定温度は、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、試料の厚さは1mmとした。

〔参考例-1〕(熱可塑性ポリウレタンの製造)

ポリテトラメチレンエーテルグリコール(分子量 1000) 100部、1,4-ブタンジオール 7.2部、メチレンビス(4-フェニルイソシアナート) 45.1部、酸化防止剤 0.5部を70℃で数分間激しく攪拌した後、モールドに注入し、空気浴中約130℃で3時間加熱し、熱可塑性ポリウレタンを得た。

〔参考例-2~-7〕(熱可塑性ポリウレタンの製造)

参考例-1と同様の方法により、熱可塑性ポリウレタンを得たが、それらの組成を第1表に示した。なお、参考例-5、-6においては、エーテル基を含まない高分子ジオールを用い、

第2表に示したが、ポリウレタンの増量効果は顕著で、抗張力の低下はきわめて少なかった。

〔実施例-3~-5〕

参考例-2~-4のポリウレタンを用い、実施例-1と同様の方法で樹脂組成物を得た。物性を第2表に示したが、いずれも優れた効果が認められた。

〔実施例-6〕

参考例-3のポリウレタンを用い、実施例-2と同様の方法で樹脂組成物を得た。物性を第2表に示したが、20℃におけるデュボン衝撃値は測定限界を越えており、ポリウレタンの増量効果がきわめて大きかった。

〔比較例-1〕

表面温度170℃のロール上で、塩化ビニル樹脂(重合度1050)100部、メルカプト系安定剤1.8部をブレンドしたものを10分間混練し、厚さ1.5mmのシートを得た。以下、実施例-1と同様にプレス、物性測定を行なった。

特開昭53-18656(4)

参考例-7においては、高分子ジオールと低分子ジオールのモル比を特許請求範囲外とした。

〔実施例-1〕

参考例-1のポリウレタン5部を表面温度170℃のロール上に巻付けた後、塩化ビニル樹脂(重合度1050)100部、メルカプト系安定剤1.8部をブレンドしたものを添加し、同温度で10分間混練して厚さ1.5mmのシートを得た。ロール上での樹脂のまとまりは良好であり、ロールに対するベタツキもなく、作業性が優れていた。得られたシートは、 50 kg/cm^2 の圧力下、180℃で5分間プレスし、厚さ1mmのシートとし、物性を測定した。第2表に示したように、デュボン衝撃値は、塩化ビニル樹脂単独に比べて飛躍的に向上しており、しかも、高い抗張力が維持された。

〔実施例-2〕

参考例-1のポリウレタンを10部、メルカプト系安定剤を1.9部用いた以外は、実施例-1と同様の方法で樹脂組成物を得た。物性を

第2表に示した。

〔比較例-2、-3〕

参考例-5、-6のエーテル基を含まないポリウレタンを用い、実施例-1と同様の方法で樹脂組成物を得た。物性を第2表に示したが、耐衝撃性改良効果は全くみられなかった。

〔比較例-4〕

参考例-6のエーテル基を含まないポリウレタンを用いた以外は実施例-2と同様の方法で樹脂組成物を得た。物性を第2表に示したが、ポリウレタンの増量効果が無い上、抗張力の低下が著しかった。

〔比較例-5〕

参考例-7のポリウレタンを用いた以外は実施例-1と同様の方法で樹脂組成物を得た。物性を第2表に示したが、高分子ジオールと低分子ジオールのモル比が適正でない場合、耐衝撃性改良効果が得られないことがわかった。

〔比較例-6〕

参考例-3のポリウレタン 30部を表面温度

BEST AVAILABLE COPY

170℃のロール上に巻付けた後、塩化ビニル樹脂（重合度 1050）100部、メルカプト系安定剤 2.2部をブレンドしたものを添加し、同温度で20分間混練して厚さ1.5mmのシートを得た。ロール上での樹脂のまとまりが悪かった。以下、実施例-1と同様にプレス、物性測定を行なった。物性を第2表に示した。デュボン衝撃値の向上は著しいが、抗張力が大巾に低下した。

第 1 表

ポリウレタンの製造

(重量部)

原 料	1	2	3	4	5	6	7
ポリテトラメチレンエーテルグリコール (分子量 1000)	100	—	100	100	—	—	100
エチレングリコール/ジエチレングリコール/アジピン酸系 ポリエステルジオール (分子量 2000)	—	100	—	—	—	—	—
ポリカプロラクトンジオール (分子量 2000)	—	—	—	—	100	—	—
エチレングリコール/1,4-ブタンジオール/アジピン酸系 ポリエステルジオール (分子量 1600)	—	—	—	—	—	100	—
1,4 - ブタンジオール	7.2	6.2	18.0	9.0	7.0	14.1	36.0
2,2 - ジメチル-1,3-プロパンジオール	—	—	—	10.4	—	—	—
メチレンビス(4-フェニル イソシアナート)	45.1	29.7	—	—	32.5	57.7	—
ヘキサメチレンジイソシアナート	—	—	50.3	50.4	—	—	84.0

第 2 表

	ポリウレタン	添加量 [*] (部)	デュポン衝撃値		抗張力 (kg/cm ²)
			0℃	20℃	
実施例-1	参考例-1	5	8.0	61	537
実施例-2		10	33.3	118	518
実施例-3	参考例-2	5	6.5	52	522
実施例-4	参考例-3	5	15.0	85	541
実施例-6		10	57.0	>150	520
実施例-5	参考例-4	5	11.3	70	535
比較例-1	無添加	—	3.4	12	546
比較例-2	参考例-5	5	1.8	11	515
比較例-3	参考例-6	5	3.2	16	504
比較例-4		10	2.6	15	448
比較例-5	参考例-7	5	5.5	22	480
比較例-6	参考例-3	30	>150	>150	310

* 塩化ビニル樹脂100重量部に対するポリウレタンの重量部

特許出願人 三井東圧化学株式会社